

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-181423

(43)Date of publication of application : 07.08.1991

---

(51)Int.Cl. C07C 15/04  
C07C 7/10  
C07C 15/06  
C07C 15/08  
C07C 29/86  
C07C 31/04  
C08G 65/46

---

(21)Application number : 01-318737

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO  
LTD

SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.12.1989

(72)Inventor : KUMAZAWA KATSUHISA  
MATSUI RYUHEI  
MARUYAMA TAKESHI  
OBE YOSHITAKA

---

(54) METHOD FOR SEPARATING SOLVENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To separate an aromatic hydrocarbon phase and an aqueous phase by regulating the ratio of methanol to water in a solvent, recovered in a production process for polyphenylene ether and containing benzene, toluene, xylene, etc., the methanol and water within a specific range.

CONSTITUTION: Phase separation of an aromatic hydrocarbon from a solvent, recovered in a production process for polyphenylene ether and containing benzene, toluene and/or xylene, methanol and water is carried out. In the process, the ratio of the methanol to water in the aforementioned solvent is regulated so as to provide 55-78wt.% (preferably 58-75wt.%) and the separation is then performed using a column type separator, centrifugal separator, etc. Since efficiency of the phase separation is excellent according to the aforementioned method, use of a large-scale apparatus is not required. Thereby, the method is carried at a low cost. Since solid substances are not deposited in the separated phase, there is no fear of clogging the columns, etc.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-181423

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 07 C 15/04  
7/10  
15/06

識別記号

庁内整理番号

7537-4H

7537-4H※

⑬ 公開 平成3年(1991)8月7日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 溶媒の分離方法

⑮ 特 願 平1-318737

⑯ 出 願 平1(1989)12月11日

⑰ 発 明 者 熊 沢 勝 久

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑰ 発 明 者 松 居 隆 平

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑰ 発 明 者 丸 山 剛

茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株式会社内

⑰ 発 明 者 大 部 良 隆

茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株式会社内

⑱ 出 願 人 三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑱ 出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

⑲ 代 理 人 弁理士 津 国 肇

外1名

最終頁に続く

### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

溶媒の分離方法

#### 2. 特許請求の範囲

(1) ポリフェニレンエーテル製造工程で回収したベンゼン、トルエン及び／またはキシレンとメタノールと水とを含む溶媒から該ベンゼン、トルエン及び／またはキシレンを相分離する方法において、該溶媒中の水に対するメタノールの比を55～78重量%になるようにして相分離することを特徴とするベンゼン、トルエン及び／またはキシレン並びにメタノールを分離する方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

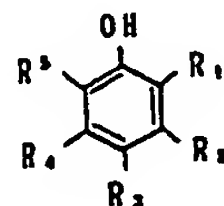
本発明は、ポリフェニレンエーテル製造工程で回収したベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、水等とを含む溶媒からベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素及びメタノールを効率よく分離する方法に関し、さらに詳しく

は、前記芳香族炭化水素の相とメタノール及び水

の相との分離速度が優れた分離方法に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

一般的に、ポリフェニレンエーテルは、例えば、次式



(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基または置換もしくは非置換のヒドロカルボキシ基を表し、そのうち少なくとも一つは水素原子であり、かつ少なくとも一つは水素原子以外のものである)で示されるフェノール類を、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素中で、あるいは芳香族炭化水素とメタノールとの混合溶媒中で、銅またはマンガンを含む錯体触媒の存在下に酸素または酸素含有気体を接触させて重合する方法が採用されている。

また、このポリフェニレンエーテルは、重合反

反応液に触媒、副生物等の不純物とともに含まれているために、例えばメタノールをこの重合反応液に加えてポリフェニレンエーテルを析出させたのちに固液分離し、これをメタノールで洗浄してから、さらに重亜硫酸ソーダ、ピロリン酸ソーダ等の水溶液で処理して水分散スラリーとし、次いで固液分離することにより該不純物を除去して得られる。

ところで、このような不純物除去行程で不純物とともに除去された、主にベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、水等からなる溶媒は回収し、この溶媒のうちベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール等は、各成分にそれぞれ分離して再利用される。

これらの分離方法としては、回収した溶媒を静置または遠心分離して、ベンゼン、トルエン、キシレン等を含有する芳香族炭化水素の相とメタノール及び水の相とに分離したのちに、その各相別に精留する方法が知られている。

しかしながら、ポリフェニレンエーテルの製造

で回収した溶媒中の水に対するメタノールの比を特定の範囲にすることで、溶媒の芳香族炭化水素の相とメタノール及び水の相との分離速度が著しく向上することを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明は、ポリフェニレンエーテル製造工程で回収したベンゼン、トルエン及び／またはキシレンとメタノールと水とを含む溶媒から該ベンゼン、トルエン及び／またはキシレンを相分離する方法において、該溶媒中の水に対するメタノールの比を55～78重量%になるようにして相分離することを特徴とするベンゼン、トルエン及び／またはキシレン並びにメタノールを分離する方法である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の分離方法で分離する溶媒は、ポリフェニレンエーテル製造工程で回収した溶媒である。

かかる溶媒としては、例えば

①フェノール類を重合させる工程で、該フェノール類及び銅またはマンガンを含む錯体触媒とともに用いられたベンゼン、トルエン及び／また

工程で回収した溶媒には、前記成分のほか、溶媒の乳化を促す低分子量体等を含むため、相分離に長時間を要したり、また遠心分離すると乳化がさらに進むという欠点があり、その結果、大規模の分離装置の使用を余儀なくされたり、また処理能力の低下を強いられるという不都合があった。

また、従来、回収した溶媒の相分離を促進させるために、特定の第4級アンモニウム塩を添加する方法（特開昭61-95024号公報参照）や塩化カルシウム等の無機塩類または硫酸等の酸類を添加する方法が知られてはいるが、これらの方法は、ランニングコストが高くなったり、相中に固形分が析出し、精留装置に付した際にカラム等を閉塞するという欠点があった。

本発明の目的は、芳香族炭化水素の相とメタノール及び水の相との分離が極めて良好であり、また極めて安価に溶媒を分離することができる方法を提供することにある。

（課題を解決するための手段）

本発明者は、ポリフェニレンエーテル製造工程

はキシレン：またはこれと（これらと）メタノールとの混合溶媒、

②重合反応終了後に、反応溶液中に生成したポリフェニレンエーテルを析出させるために用いたメタノール、

③析出したポリフェニレンエーテルを分別し、それを洗浄するために用いたメタノール、

④洗浄したポリフェニレンエーテルを、重亜硫酸ソーダ、ヒドロサルファイト等の含イオウ還元剤及び／またはエチレンジアミンテトラ酢酸・ナトリウム塩、ピロリン酸ナトリウム等のキレート剤の水溶液中で処理したのちに、処理液中に残存する有機溶媒をスチームストリッピング法等で留去して得られたポリフェニレンエーテルの水分散スラリーから分離した溶媒、

⑤水分散スラリーから分離したポリフェニレンエーテルを乾燥する工程で気化した溶媒を回収したもの及び④に記載の留去した有機溶媒を回収したものを挙げるができる。

なお、前記①、②及び③の溶媒のほとんどは、

③に記載の分別及び洗浄工程で、触媒、副生物等の不純物とともに回収され(以下、ここで回収された溶媒を溶媒Aという)、また①、②及び③の溶媒の残部は、④に記載の水分散スラリーから分離した溶媒(以下、溶媒Bという)及び⑤の溶媒(以下、溶媒Cという)としてそれぞれ回収される。

本発明は、このようにして回収した溶媒中の水に対するメタノールの比を水とメタノールの合計量に対してメタノールが、55~78重量%、好ましくは58~75重量%になるようにする。

なお、メタノールの比が、55重量%未満の場合には、ベンゼン、トルエン及び/またはキシレンの相と水及びメタノールの相との分離速度が低下し、例えば相分離に塔式分離装置を用いる場合には、塔径の大きな分離装置が必要となるか、または処理能力が極端に低下し、また遠心分離装置を用いる場合には、溶媒が乳化し、分離効率が低下する。

メタノールの比が、78重量%を超える場合に

置、遠心分離装置等に付してベンゼン、トルエン及び/またはキシレンの相と水及びメタノールの相とに分離する。

分離した各相は、例えば精留塔にそれぞれ付して、ベンゼン、トルエン及び/またはキシレンの相からは、ベンゼン、トルエン及び/またはキシレンの混合溶媒として分離するかまたは各成分ごとに分離し、水及びメタノールの相からはメタノールを分離して再利用する。

(実施例)

実施例1

[ポリフェニレンエーテルの合成工程及び溶媒の回収工程]

攪拌機、温度計、コンデンサー及び空気導入管を備えた容量10ℓのジャケット付きオートクレープに、キシレン3570g、メタノール1220g、2,6-ジメチルフェノール1222g(10モル)及び水酸化ナトリウム24g(0.6モル)を仕込んで均一な溶液となした後、これにジエタノールアミン37.9g

は、ベンゼン、トルエン及び/またはキシレンの相と水及びメタノールの相との比重が同一になるかまたは逆転し、相分離しないかまたは分離速度が著しく低下する。

メタノールの比を前記範囲に設定する方法としては、特に制限はなく、例えば溶媒A、溶媒B及び溶媒Cのうちのいずれかを組み合わせて混合し、これに水またはメタノールを加えてメタノール濃度を調整してもよいし、また溶媒Aと溶媒Bのみを混合してメタノール濃度を調整してもよい。

なお、溶媒Aと溶媒Bのみを用いてメタノール濃度を調整する場合、調整に用いなかった余分の溶媒Bは、後述する相分離で得られたメタノール及び水の相と合せて精留することもできる。

また、溶媒Cには、前記不純物をほとんど含まないので、本発明によらないで、公知の方法で各成分に分離することもできる。

本発明は、このようにメタノールの比を調整した溶媒を、公知の分離装置、例えば塔式分離装

(0.36モル)、ジブチルアミン15.5g(0.12モル)及び塩化マンガン四水和物0.89g(0.0045g)をメタノール100gに溶解した溶液を加えた。次いでこれを激しく攪拌しながら、温度35℃、圧力は8kg/cm<sup>2</sup>のもとに、空気を流量1ℓ/分で12時間吹き込んで反応させた。

次に、この反応液をメタノール2250gに投入し、ポリフェニレンエーテルを析出させたのち、真空濾過機でポリフェニレンエーテルを分別した。

得られたポリフェニレンエーテルは、さらにメタノール2400gで洗浄した。

洗浄後のメタノールは回収して、先に分別した濾液と合せ、溶媒Aとした。

洗浄したポリフェニレンエーテルは、攪拌機、温度計、コンデンサー及び空気導入管を備えた容量10ℓのジャケット付きオートクレープに、ピロリン酸ナトリウム14g及び重亜硫酸ソーダ19gを水4.8ℓに溶解した水溶液とともに投



第1表

		溶媒 A	溶媒 B	溶媒 C
成分 (g)	キシレン	2800	0	760
	メタノール	5040	10	910
	水	150	6330	900
	その他	75	40	0
溶媒全量 (g)		8065	6380	2570

第1表中のその他は、溶媒を分取し、150℃で5時間乾燥して得られた蒸発残渣の重量から換算した。

#### [相分離工程]

溶媒 A の全量 (8065 g) と溶媒 C の全量 (2570 g) と 2172 g の溶媒 B とを混合して、水に対するメタノール比を65重量%に調整した。

次に、塔頂にオーバーフロー管、塔下端に排出

相の界面は塔内を上昇し、水及びメタノールの相がオーバーフロー管から流出して運転の中止を余儀なくされた。

#### 実施例2～4及び比較例2～4

400 g の溶媒 A に溶媒 B の量を第2表に示すように変化させて混合し、メタノール比の異なる溶媒を6種類調製した。

それぞれの溶媒中の水に対するメタノール比を第2表に示す。

次に、各溶媒をそれぞれ1ℓの攪拌機付きガラス製シリンダーに投入して800rpm. で15分間攪拌した後静置し、有機溶媒相と水・アルコール相の界面の移動速度を測定し、相分離速度とした。

結果を第2表に示す。

入し、70℃で1時間処理したのちに、これにスチームを流量300g/時間で8時間吹き込み、有機溶媒を留去して、ポリフェニレンエーテルの水分散スラリーを得た。

なお、留去した有機溶媒は凝縮させて回収した。

次にポリフェニレンエーテルの水分散スラリーをバスケット型遠心分離機で固液分離した。

分離液は、回収して溶媒 B とした。

分離したポリフェニレンエーテルは、真空乾燥機にて、150℃で12時間乾燥した。

この乾燥工程で気化したものは、凝縮させて回収し、先に凝縮して回収した有機溶媒と合せて溶媒 C とした。

回収した溶媒 A、B 及び C の成分を第1表に示す。

なお、得られたポリフェニレンエーテルは、1140gで着色もほとんどなく、極限粘度0.51の良質なポリフェニレンエーテルであった。

管及び塔中央部近傍にフィード管を備えた塔式分離装置(内径:5cm、高さ:30cm)を用いてメタノール濃度を調整した溶媒を相分離した。

なお、相分離は、溶媒を塔式分離装置のオーバーフロー管まで滴たして、予めキシレン相と水及びメタノールの相の2相を形成させてから、溶媒を連続的にフィード管から導入した。溶媒の導入流量は、8ℓ/時間、導入時間は、1.5時間であった。

その結果、塔内で2相の界面は移動することもなく、オーバーフロー管からキシレン相を、排出管から水及びメタノール相をそれぞれ連続的に分離することができた。

#### 比較例1

塔式分離装置に導入する溶媒のメタノール比を、溶媒 A の全量 (8065 g) と溶媒 C の全量 (2570 g) と溶媒 B の全量 (6380 g) とを混合して、44.6重量%に調整したほかは、実施例1と同様に相分離した。

その結果、溶媒の導入を開始してまもなく、2

第2表

	溶媒 A (g)	溶媒 B (g)	メタノール 比 (wt%)	相分離速 度 (mm/hr)
実施例 2	400	190	57	2300
実施例 3	400	135	65	3200
実施例 4	400	84	75	2500
比較例 2	400	469	35	30
比較例 3	400	233	52	1000
比較例 4	400	63	80	*

第2表中、\*は、界面が明確に現れず、相分離速度が測定不能であったことを示す。

## 実施例 5

400 g の溶媒 A に 233 g の溶媒 B を混合し、さらにメタノールを 193 g 追加してメタノール比を 65% に調整し、実施例 2 と同様にして相分離速度を測定した。

相分離速度は、3200 mm/hr. であった。

## 実施例 6

実施例 3 と同様に調製した溶媒（メタノール

及び／またはキシレンの相と水及びメタノールの相とを効率よく、かつ安価に相分離することができる。

(2) 相分離の効率がよいので、各相を分離するときに大規模な装置を用いる必要がない。

(3) 分離した相に固形分を析出しないので、装置の例えばカラム等を閉塞するおそれがない。

比：65重量%) をホモジナイザーを用いて、10000回転で10分間混合したのちに、小型卓上遠心分離器〔日立製作所製〕を用いて、1500Gで1分間遠心分離した。

その結果、キシレン相と水及びメタノールの相との界面は明確に現れており、分離は良好であった。

## 比較例 5

比較例 3 と同様に調製した溶媒（メタノール比：52重量%）にしたほかは、実施例 5 と同様に遠心分離した。

その結果、溶媒は乳化状態を呈しており、キシレン相はほとんど現れず、分離は行われなかった。

## (発明の効果)

本発明によると次のような効果を奏することができる。

(1) ポリフェニレンエーテル製造工程で回収したベンゼン、トルエン及び／またはキシレンとメタノールと水とを含む溶媒からベンゼン、トルエン

第1頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>

C 07 C 15/08  
 29/86  
 31/04  
 C 08 G 65/46

識別記号

NQT

庁内整理番号

7537-4H  
 8827-4H  
 6958-4H  
 6917-4J